

## HYDROFORMYLATION OF OLEFIN

**Patent number:** JP63208540  
**Publication date:** 1988-08-30  
**Inventor:** MIYAZAWA CHIHIRO; MIKAMI HIROSHI; HAMANO KATSUHIDE  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND  
**Classification:**  
- **international:** B01J31/24; C07C27/22; C07C31/125; C07C45/50; C07C47/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19870042135 19870225  
**Priority number(s):** JP19870042135 19870225

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP63208540

**PURPOSE:** To carry out hydroformylation of olefin, by hydroformylating on olefin in a catalytic solution containing Rh and a trivalent organic phosphorus compound oxide, oxidizing a residual solution after distillation of aldehyde with an olefin peroxide and circulating the solution to the hydroformylation reaction system. **CONSTITUTION:** An olefin is hydroformylated in a catalytic solution containing Rh and a trivalent organic phosphorus compound oxide, a trivalent organic phosphorus compound is added to the reaction mixture, which is distilled to give an aldehyde. On the other hand, a residual solution is oxidized with an olefin peroxide, the organic phosphorus compound is converted into an oxide and circulated to the hydroformylation reaction system. The oxidation condition is that the equivalent of the peroxide based on 1 mol. organic phosphorus compound is 10-200, temperature T is 0-100 deg.C and treatment time is  $0.5 \times 10^{-1.9-0.0225} \times T - 60 \times 10^{-1.9-0.0225} \times T_{min}$ . By the above-mentioned method, activity reduction in Rh catalyst in hydroformylation reaction can be effectively suppressed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-208540

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 27/22  
 B 01 J 31/24  
 C 07 C 31/125  
 45/50  
 47/02

識別記号

厅内整理番号

7457-4H  
 Z-7158-4G  
 7457-4H  
 7188-4H  
 8018-4H

⑩公開 昭和63年(1988)8月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑨発明の名称 オレフィンのヒドロホルミル化方法

⑩特 願 昭62-42135

⑪出 願 昭62(1987)2月25日

⑫発明者 宮沢 千尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑫発明者 三上 洋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑫発明者 浜野 克英 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

⑪出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑫代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

オレフィンのヒドロホルミル化方法

## 2 特許請求の範囲

(1) ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させ、得られる反応生成液に三価の有機リン化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、ロジウムを含有する残留液をヒドロホルミル化反応系に循環させることを含むヒドロホルミル化方法において、上記ロジウムを含有する残留液をオレフィン性化合物の過酸化物により、含有される三価の有機リン化合物1モルに対する該過酸化物の当量が10~200、処理温度T(℃)が0~120℃、かつ処理時間t(分)が $0.5 \times 10^{1.9 - 0.0225T} \sim 60 \times 10^{1.9 - 0.0225T}$ 分(但しTは処理温度)の条件下で、酸化処理して上記有機リン化合物をそのオキシドに

転化したのちヒドロホルミル化反応系に循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホルミル化方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明はオレフィンのヒドロホルミル化方法に関する。詳しくは、本発明はロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒を用いるオレフィンのヒドロホルミル化反応において、触媒の活性低下を抑制する方法に関する。

## 【従来の技術】

オレフィン性化合物を触媒の存在下に一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させてアルデヒドを製造する方法はよく知られている。特に分岐構造を有するオレフィン性化合物のヒドロホルミル化方法においては、三価の有機リン化合物のオキシドで修飾したロジウム触媒を用いてヒドロホルミル化反応を行ない、得られた反応生成物に三価の有機リン化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、

一方、ロジウム触媒を含有する缶出液をヒドロホルミル化反応の反応系へ循環させる方法が特開昭59-26034号、特開昭59-95235号等で提案されている。

[発明が解決しようとする問題点]

上記提案方法においては、ヒドロホルミル化反応で得られたロジウム及び三価の有機リン化合物のオキシドを含む触媒を含有する反応生成液を三価の有機リン化合物の存在下で蒸留して、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、該触媒を含有する残留液を過酸化物と共にヒドロホルミル化反応系へ循環させて連続的に反応を行なうことが開示されている。しかしながら、該方法では遊離状態の三価の有機リン化合物及びロジウムに配位している三価の有機リン化合物が十分に酸化されずにヒドロホルミル化反応系に循環されることがあり、これがヒドロホルミル化反応におけるロジウム触媒の活性低下の原因となっていることが判明した。

[問題点を解決するための手段]

有機リン化合物ノモルに対する該過酸化物の当量が10～200、処理温度T(℃)が0～120℃で、かつ処理時間t(分)が $0.5 \times 10^{1.9 - 0.0225T}$ ～ $60 \times 10^{1.9 - 0.0225T}$ 分(但しTは処理温度)の条件下で、酸化処理して上記有機リン化合物をそのオキシドに転化したのちヒドロホルミル化反応の反応系に循環させることを特徴とするオレフィンのヒドロホルミル化方法、存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明におけるヒドロホルミル化反応の工程は常法に従って行なわれる。即ち、ロジウム及び三価の有機リン化合物のオキシドを含む触媒液に、オレフィン性化合物と一酸化炭素及び水素とを供給することにより行なわれる。触媒液としては、通常、生成アルデヒドの蒸留工程がら得られるロジウムを含む残留液が使用されるが、所望により触媒を追加供給することができる。新たな触媒の調製は、ヒドロホルミル化工程にロジウム化合物及び所望により三価の有機リン化合物のオキシドを添加して常法により反

本発明者らは上記実情に鑑み、その問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、上記残留液をオレフィン性化合物の過酸化物を用いて特定の条件下で酸化処理して三価の有機リン化合物をそのオキシドに転化したのち、該残留液をヒドロホルミル化反応の反応系に循環させてヒドロホルミル化反応に供する場合にはヒドロホルミル化反応におけるロジウム触媒の活性低下が効果的に抑制できることを見出して本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨は、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒液中でオレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素とヒドロホルミル化反応させ、得られる反応生成液に三価の有機リン化合物を添加して蒸留し、生成アルデヒドを留出させて取得し、一方、ロジウムを含む残留液をヒドロホルミル化反応系に循環させることを含むヒドロホルミル化方法において、上記ロジウムを含む残留液をオレフィン性化合物の過酸化物により、含有される三価の

応系内で調製することもできるが、予めロジウム化合物と三価の有機リン化合物のオキシドとを溶液中で一酸化炭素により活性化処理したものと反応系に添加するのが好ましい。

触媒の調製に用いるロジウム化合物としては、例えば硝酸ロジウム、硫酸ロジウム等の無機塩；酢酸ロジウム、硫酸ロジウムナトリウム、リンゴ酸ロジウムカリウム等の有機酸塩； $[RhL_6]X_s$ 、 $[RhL_6H_2O]X_s$ 、 $[RhL_6(OH)]X_s$ 、 $[RhL_6(NO_3)]X_s$ 、 $[Rh(Py)_6(NO_3)_2$ (式中Xは $NO_3^-$ 、 $OH^-$ 、 $\frac{1}{2}(SO_4^{2-})$ を換わし、Lは $NH_3$ を、Pyはピリジンを表わす)等のアミン塩などがあげられる。なかでも硝酸ロジウムおよび酢酸ロジウムが好適に用いられる。

三価の有機リン化合物のオキシドとしては、例えばトリフェニルホスフィンオキシド、トリトリルホスフィンオキシド、トリアニシルホスフィンオキシド等のアリールホスフィンオキシド；トリブチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィ

シオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィンオキシド；トリフェニルホスフィットオキシド（リン酸トリフェニル）、トリトリルホスフィットオキシド等のアリールホスフィットオキシド；トリエチルホスフィットオキシド、トリブロビルホスフィットオキシド、トリブチルホスフィットオキシド等のアルキルホスフィットオキシド；アルキル基とアリール基とを併せもつアルキルアリールホスフィットオキシド；ビス（ジフェニルホスフィノ）メタンジオキシド、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタンジオキシド、1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタンジオキシド、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノメチル）シクロブantanジオキシド、2,3-0-イソブロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタンジオキシド等の多座ホスフィンオキシド等が挙げられる。

これらの三価の有機リン化合物のオキシドは、

化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の直鎖ローオレフィン類；2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-オクテン、3-オクテン等の直鎖内部オレフィン類；イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘブテン、3-メチル-1-ヘブテン、4-メチル-1-ヘブテン等の分岐ローオレフィン類；2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,4-ジメチル-1-ヘキセン、2,5-ジメチル-1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ヘキセン等の多分岐ローオレフィン類；並びにこれらの二重結合異性体が挙げられる。また上記以外に、プロピレン、ブテン、イソブチレン等の低級オレフィンの二量体～四量体の

ヒドロホルミル化反応の系において、ロジウム／原子に対しオキシドの状態のリンがノーノーの原子となるように存在させるのが好ましい。オキシドの状態のリンが少なすぎると触媒の安定性が低下し、逆にリンが多くするとヒドロホルミル化反応の速度が低下する。

なお、ロジウム化合物と三価の有機リン化合物のオキシドとから予め活性な触媒を調製するには、両者を上記の比率で混合し、これを一酸化炭素で処理することが好ましい。その条件としては一酸化炭素分圧1～200kPa/cm<sup>2</sup>、好ましくは1～10kPa/cm<sup>2</sup>、温度10～200℃、好ましくは20～150℃、時間1～100分、好ましくは2～50分の範囲から適宜選択すればよい。なお、一酸化炭素としては水銀を実質的に含まないものを用いるのが好ましい。

反応領域中の触媒濃度はロジウムとして通常1～500ppm/L、好ましくは2～100ppm/Lである。

ヒドロホルミル化反応に対するオレフィン性

ようなオレフィンオリゴマー異性体混合物、さらにアリルアルコール、アクロレインアセタール、ビニルアセテート、ステレン、アルキルビニルエーテル等の置換オレフィン類を用いることもできる。特に本発明は、ナフサの熱分解又は重質油の接触分解から多量に得られる炭素数4の留分（以下、BB留分という。）を二量化して得られる炭素数5のオレフィン異性体混合物のヒドロホルミル化に有利に適用される。何故なら、有機ホスフィンで修飾したロジウム触媒を用いる場合と異なり、ロジウムと三価の有機リン化合物のオキシドとを含む触媒を用いる本発明によればこれらの分岐を有する内部オレフィンないじこれを主体とする異性体混合物を原料とする場合でも、反応が速やかに進行するからである。

溶媒としては、触媒を溶解し、かつ反応に悪影響を与えないものであれば、任意のものを用いることができる。例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水

素：シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ジブチルエーテル、エチレンクリコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコールジエチルエーテル、トリエチレンクリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチルフタレート、ジオクチルフタレート等のエステル類が用いられる。またヒドロホルミル化反応により生成したアルデヒド類を溶媒とすることもできる。

反応温度は高い方が反応速度の点では有利であるが、高温に過ぎると触媒が分解する恐れがあるので通常、50～120℃、特に100～150℃で反応を行なうのが好ましい。

一酸化炭素及び水素ガスとしては水素と一酸化炭素のモル比率が1/5～5/1、特に1/2～2/1の水性ガスが好ましい。水性ガスの分圧としては通常20～500mm/Hgの範囲が用いられ、好ましくは50～300mm/Hgの範囲である。

反応は連続方式および回分方式のいずれでも

と、ロジウム触媒を含む高沸点留分とに分離する。反応液中のロジウム触媒は三価の有機リン化合物により安定化されているので、フラッシュ蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留及びこれらの組合せなど、任意の蒸留方式を用いることができる。また蒸留温度は通常200℃以下、特に20～150℃の範囲が適当である。

上記蒸留の工程の残留液、即ち塔底液には、ロジウム触媒、三価の有機リン化合物等の高沸点物が含まれている。本発明方法においては上記蒸留工程の残留液をオレフィン性化合物の過酸化物を用いて、特定の条件で酸化処理して含有される三価の有機リン化合物をオキシドに転化したのち、ヒドロホルミル化反応工程に循環させる。

上記酸化処理の工程に用いるオレフィン性化合物の過酸化物としては、通常、オレフィン性化合物、特にヒドロホルミル化反応の原料であるオレフィン性化合物を通常200℃以下、好ましくは40～120℃の温度で酸素含有ガス、

行なうことができる。

次いでヒドロホルミル化反応工程の反応液に、三価の有機リン化合物を添加したのち蒸留して反応により生成したアルデヒドないしアルコールを留出させる。三価の有機リン化合物としては、ヒドロホルミル化反応の触媒液中のオキシドに対応するものを用いるのが好ましい。通常はトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が用いられる。三価の有機リン化合物は反応液中のロジウム触媒に配位してこれを安定化させる。三価の有機リン化合物は、ロジウム／原子に対し三価の状態のリンが1原子以上となるように添加する。しかし多量に使用しても触媒の安定性が使用量に比例して高まるわけではないので、通常はロジウム／原子に対し三価の状態のリンが1～100原子、好ましくは1～20原子となるように添加する。

三価の有機リン化合物を添加したヒドロホルミル化反応の反応液は、常法により蒸留して生成したアルデヒドやアルコール等の軽沸点留分

例えば空気、或いは空気又は酸素を酸素等の不活性ガスで希釈して得られた酸素含有ガス等と接触させることにより得られたものが用いられる。例えば、オレフィン性化合物として上記したB-B留分を二量化して得られる炭素数のオレフィン異性体混合物を用いる場合には、該オレフィン異性体混合物に酸素含有ガスを吹込みながら、処理温度20～120℃、処理時間0.01～100時間の条件下酸化することにより、該オレフィン異性体混合物の一部が過酸化物に転化したものが得られる。

上記オレフィン性化合物中の過酸化物の含有量はロダン鉄錯塩比色法によって定量できる。即ち、オレフィン性化合物中にチオシアノ酸第一鉄を過剰に加えて処理すると該過酸化物により第一鉄が第二鉄に酸化され、生成したチオシアノ酸第二鉄の量を比色法で測定することにより定量することができる。

本発明方法においては、上記オレフィン性化合物の過酸化物を用い、上記残留液を該残留液

中に含有される三価の有機リン化合物 / モルに対する該過酸化物の当量が 10 ~ 200、好ましくは 15 ~ 150 の範囲 [ 過酸化物の当量とは 1 モルの Fe (II) を Fe (III) に酸化する量を意味する。 ] 、処理温度 T (℃) が 0 ~ 120 ℃、好ましくは 20 ~ 100 ℃ の範囲。かつ処理時間 t (分) が  $0.5 \times 10^{1.9} - 0.0225T \sim 60 \times 10^{1.9} - 0.0225T$  分の範囲の酸化条件下で酸化処理して、該有機リン化合物をそのオキシドに転化させる。

上記過酸化物の量が上記下限未満では上記有機リン化合物を十分オキシドに転化することができず活性が低下し、また上記上限を超える場合にも活性が著しく低下するので好ましくない。さらに、酸化処理温度及び処理時間が上記下限未満では上記有機リン化合物を十分オキシドに転化することができず活性が低下し、また、上記上限を超える場合にも活性が著しく低下するので好ましくない。

本発明方法においては、上記残留液を上記過酸化物で酸化処理して三価の有機リン化合物を

レキュラーシープ / 3X により脱水した。次いで容積 10 mL の SUS 製誘導搅拌型オートクレーブに、窒素雰囲気下にて、上記した脱水後の C<sub>6</sub> 留分 4 g、オクタン酸ニッケルのローハキサン溶液 5.5 g (Ni 含有量 4 wt%) 及びエチルアルミニウムジクロリド / 1.3 g を仕込み、40 ℃ で 2 時間反応させた。

反応後、5 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 340 g を添加して触媒を失活させた後に液々分離し、次いで常圧蒸留してオクテンを得た。

上記の反応及び蒸留を 3 回行なった。

#### (2) ヒドロホルミル化反応

内容積 10 mL の SUS-316 製誘導搅拌式オートクレーブに上記(1)で得られたオクテン 2 mL、酢酸ロジウムのメタノール溶液 (ロジウム濃度 4000 mg/L) を反応液中のロジウム濃度が 10 mg/L となる量を加え、更にロジウムに対して 20 倍モルのトリフェニルホスフィンオキシドを加え、オートクレーブを密封した。オートクレーブ内を窒素ガスで

オキシドに転化させたのち、該残留液をヒドロホルミル化反応工程に循環させてヒドロホルミル化反応に供する。

なお、上記残留液中には反応により生成する高沸点副生物及びリン化合物が蓄積するので、その一部を連続的ないし間欠的に系外に排出し、系内におけるこれらの濃度を一定に維持するのが好ましい。

#### [実施例]

次に本発明の実施の態様を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 /

##### (1) オクテンの合成

ナフサのクラッカーから得られる BB 留分からブタジエン及びイソブテンを除去した後の C<sub>6</sub> 留分 (イソブテン 6 重量%、ノーブテン 4 重量%、エーブテン 2 重量%、ブタン類 2 重量%、その他 1 重量% の組成) をモ

置換し、さらに窒素ガスを 40 kg/cm<sup>2</sup> まで圧入した後、常圧に放圧する操作を 3 回反復した後、130 ℃ に昇温した。130 ℃ に到達後、直ちに全圧が 170 kg/cm<sup>2</sup> となるよう水性ガス (H<sub>2</sub>/CO=1) を圧入し、130 ℃ で 6 時間反応を行なわせた。この間、反応により消費された水性ガスは定圧装置を経て蓄圧器から補給し、オートクレーブ内に 170 kg/cm<sup>2</sup> に保った。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、オクテンの転換率は 95% であり、生成物の収率は C<sub>6</sub> のアルデヒド + アルコール収率 94.6 %、高沸点副生物化率 0.40 % であった。

##### (2) ヒドロホルミル化反応液の蒸留

上記(2)で得られたヒドロホルミル化反応液に、反応液中のロジウムに対して 2 倍モルのトリフェニルホスフィンを加え、窒素ガス雰囲気中で 70 ℃ で 8 g、塔頂温度 110 ℃ で単蒸留し、アルデヒドを留出させ、缶出液としてアルコールを含有する蒸留残液を得た。

## (4) 蒸留残液の酸化処理

上記(3)で得られた蒸留残液にあらかじめ上記(1)で得られたオクテンに空気を吹き込んで100℃の処理温度で過酸化物を生成させた液(過酸化物含有量/30ミリ当量/μ)を該蒸留残液中のトリフェニルホスフィン/モルに対して過酸化物が20当量となるように加え、窒素雰囲気中で40℃、30分間保持して酸化処理して触媒液(以下、循環触媒液Aという。)を得た。

## (5) 循環触媒液によるヒドロホルミル化反応

内容積200mlのSUS-3/6製上下搅拌式オートクレーブに上記(1)で得られたオクテンおよび上記(4)で得られた循環触媒液を供給し、上記(2)のヒドロホルミル化反応条件と同一の条件でヒドロホルミル化反応を行なった。その結果、オクテンの転換率は95%であり、生成物の収率はC<sub>6</sub>アルデヒド+ヒド+アルコール収率94.3%、高沸点固生物化率0.7%であった。

## 〔発明の効果〕

本発明方法によりオレフィンのヒドロホルミル化反応時における触媒の活性低下を効果的に抑制することができる。

## 実施例2～5及び比較例1～6

実施例1において、上記(4)の蒸留残液の酸化処理の条件を表1の記載のように変更したほかは同様に行なった。その結果を表1に示す。

表1

	酸化処理			ヒドロホルミル化反応		
	過酸化物当量比	温度T(℃)	時間t(分)	オクテン転換率(%)	アルデヒド+アルコール収率(%)	高沸点固生物化率(%)
実施例1	20	40	30	95.0	94.3	0.7
2	20	40	240	92.0	91.2	0.8
3	150	40	30	94.0	93.0	1.0
4	20	100	10	96.0	95.0	1.0
5	50	100	18	93.5	92.2	1.3
比較例1	5	40	30	80.5	79.9	0.6
2	20	40	4200	70.0	69.3	0.7
3	20	100	40	65.5	64.2	1.3
4	20	40	2	75.0	74.2	0.8
5	500	40	30	85.0	83.0	3.0
6	20	135	5	87.0	85.6	1.4

\*) 過酸化物当量比：三価の有機リン化合物/モル当りの過酸化物の当量

特許出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほか／名